

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141062

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-335837

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2000

(72)Inventor : FUKUDA KENJI  
TSUNAWAKE TADANORI  
UMENO TATSUO  
YASUMOTO YOSHINORI  
HARA YOICHIRO(54) GRAPHITE/CARBON COMPLEX MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY  
ANODE, ITS MANUFACTURING METHOD AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graphite/carbon complex material for an anode which realizes large capacity and excellent high-potential charge/discharge cycle characteristics, while preventing dissolution of electrolyte solution.

SOLUTION: Carbon is put on oxidized graphite particles under chemical vapor deposition treatment with a fluid bed reactor to manufacture a graphite/ carbon complex material with a coating layer of crystalline carbon on the surface of the graphite. The oxidation is made by air oxidation of the graphite particles at 600 to 800° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3406583

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141062

(P2002-141062A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-335837(P2000-335837)

(71) 出願人 000174965

三井鉱山株式会社

東京都江東区豊洲3丁目3番3号

(22) 出願日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(72) 発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 網分 忠則

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液の分解を防止しながら、大容量、高電位充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を実現する負極用黒鉛-炭素複合材料を提供する。

【解決手段】 酸化処理した黒鉛粒子に、流動床反応炉を用いて炭素を化学蒸着処理することにより、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を有する黒鉛-炭素複合材料を製造する。酸化処理は、黒鉛粒子を600～800℃で空気酸化する事により行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化処理した黒鉛粒子に、流動床反応炉を用いて炭素を化学蒸着することを特徴とする黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を有してなるリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料の製造方法。

【請求項2】 酸化処理が、黒鉛粒子を600～800℃の温度で行う空気酸化処理である請求項1に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料の製造方法。

【請求項3】 酸化処理が、黒鉛粒子を酸化することにより黒鉛粒子の質量を0.1～20質量%減少させる請求項1又は2に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料の製造方法。

【請求項4】 炭素の化学蒸着を900～1200℃で行なう請求項1乃至3の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料の製造方法。

【請求項5】 炭素の化学蒸着により、黒鉛粒子に被覆層を2～10質量%形成する請求項1乃至4の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料の製造方法。

【請求項6】 酸化処理した黒鉛粒子と、前記黒鉛粒子の表面を被覆する結晶性炭素からなる被覆層とからなり、前記被覆層の割合が2～10質量%であるリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料。

【請求項7】 黒鉛粒子の全表面が、黒鉛粒子表面と被覆層の結晶性炭素の002面とを平行にして結晶性炭素で被覆されている請求項6に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料。

【請求項8】 リチウムイオンをインターカレーションした複合材料の $^7\text{Li}$ -NMRスペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの40～50ppmの位置に黒鉛にインターカレーションしたリチウムの吸収スペクトルと、10～20ppmの位置に結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムの吸収スペクトルとからなる複合スペクトルを有する請求項6又は7に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料。

【請求項9】 100～400kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧して得られる成形体の密度が1.40～1.70g/cm<sup>3</sup>である請求項6乃至8の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料。

【請求項10】 黒鉛粒子が天然黒鉛である請求項6乃至9の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料。

【請求項11】 請求項6乃至10の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料を用いて形成したリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、且つ電解液の分解を防止したリチウム二次電池負極用黒鉛—炭素複合材料、そ

の製造方法、及び同複合材料を備えたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されている。また、省資源の観点からも、繰り返し充放電が可能な高性能の二次電池の開発が要求されている。このような要求に応えることを目的として、リチウム二次電池が提案され、開発が続けられている。リチウム二次電池は、電解質の種類によって、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、全固体リチウム二次電池等に分類される。

【0003】 これらの二次電池のうち、リチウムイオン二次電池はリチウム化合物で正極を構成し、炭素材料で負極を構成するものである。この電池を充電すると、負極においてはリチウムイオンが炭素材料にドーピングされ、いわゆる炭素—リチウム層間化合物が形成される。一方、放電時には、炭素材料の層間からリチウムイオンが脱ドーピングされ、リチウムイオンは再び正極に移動してリチウム化合物に戻る。このような機構で、リチウムイオン二次電池は充放電を繰り返すことができる。

【0004】 リチウムイオン二次電池の負極としては、黒鉛系負極と炭素系負極とがある。炭素系負極の放電容量は、実用性を無視して長時間の放電を行なう場合には600mAh/g以上であるが、実用的な使用条件では250～300mAh/g程度である。これに対して、黒鉛系負極の放電容量は、実用的な使用条件においても350～370mAh/gと優れている。

【0005】 また、炭素系負極は、黒鉛系負極と比較して炭素材料の密度が低く、放電圧も低い。従って、エネルギー密度の高い電池を製造するためには、黒鉛系負極を採用することが好ましい。

【0006】 しかしながら、黒鉛系負極を使用する場合、電池の電解液を構成する溶媒と黒鉛とが反応し、電池のクーロン効率が低下すると共に、溶媒が分解してガスを発生する。密閉された電池内にガスが発生すると、電池の内部圧が上昇して電池が爆発する危険性がある。

【0007】 リチウムイオン二次電池に用いる電解液の主溶媒としては、エチレンカーボネード（以下ECと略す）、プロピレンカーボネード（以下PCと略す）等の炭酸エステル類が多い。これらの主溶媒に、LiPF<sub>6</sub>或はLiBF<sub>4</sub>等の電解質を添加混合して電解液としている。ECやPC等の溶媒が、電解液の主溶媒として多く使用されている理由は、これらの溶媒は高い比誘電率、広い作用温度範囲等の好ましい溶媒特性を有するからである。中でもPCは低温で使用できる溶媒である。

【0008】 しかし、PCを含む電解液と黒鉛系負極とを電池中で共存させると、PCが分解してガスを発生する。PCの分解は、電池の負極に黒鉛を用いる場合のみ見られる現象であり、炭素系負極を用いる場合には見られない現象である。

【0009】従来は、この問題を解決するために、黒鉛粒子の表面をPCを分解しない低結晶性炭素又は非晶質性炭素で被覆する方法が提案されている。これに対し、本発明者らは、黒鉛粒子の全表面を結晶性の炭素で均一に被覆することにより、上記の問題を解決することができることを発見し、特許出願を行なった。(特開2000-106182号公報)。即ち、化学蒸着法を用いて黒鉛粒子の表面を結晶性炭素で均一、かつ完全に被覆した黒鉛-炭素複合材料をリチウムイオン二次電池の負極として用いる場合、この負極はPC等の分解を確実に抑制する。これは、形成される被覆層が結晶性炭素であっても黒鉛ではないので溶媒を分解しないこと、及び黒鉛の表面を結晶性炭素の002面で被覆しているため、複合材料粒子の内部に溶媒が浸透しない事がその理由であると考えられる。更に、この負極材を用いて得られる電池は放電容量が高く、高速充電が可能であり、従来の低結晶性炭素で被覆された負極材料よりも優れた電極性能を有している。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、黒鉛粒子を結晶性炭素又は低結晶性炭素で被覆した複合材料は、その被覆層の機械的強度が高いため、電池のエネルギー密度を高くすることができないという新たな問題が発生した。黒鉛-炭素複合材料に少量のバインダーを加え、集電体と共に成形して電極とする際に、成形体における複合材料の密度(電極密度と略す)は、電池のエネルギー密度及び充放電速度を決定する因子となる。電極密度が高いほどエネルギー密度が高くなるが、充放電速度を高くするためには成形体の内部に電解液を保持する空隙が必要である。このため、電極密度は1.4~1.7 g/cm<sup>3</sup>とすることが最も好ましい。黒鉛粒子自体は比較的柔らかい粒子であるが、黒鉛粒子の表面を炭素で被覆した複合材料は、その被覆層が低結晶性炭素である場合も、高結晶性炭素である場合も被覆量に比例して剛性が高くなる。このため、加圧しても複合材料粒子が変形して高密度になり難しく、その結果電極密度が1.25~1.35 g/cm<sup>3</sup>と低下する。従って、上記の好ましい電極密度を達成することができず、黒鉛系負極が本来備えている、高エネルギー密度という特性を十分に発揮することができなくなっている。

【0011】複合材料の被覆炭素量を少なくすれば、電極密度は高くなる。しかしこの場合は黒鉛粒子の被覆が不完全になるため、溶媒の分解を抑制する機能が不完全となり、その結果クーロン効率が低下したり、電池の安全性の確保が困難になる。逆に、被覆炭素量を多くすれば、溶媒の分解を抑制する機能は確保できるが、黒鉛粒子の存在割合が減少するのでエネルギー密度を高くすることができない。

【0012】本発明者等はこれらの点について研究を重ねた結果、黒鉛粒子に被覆層を形成する化学蒸着処理を

行なう前に、黒鉛粒子を一旦酸化処理すると、炭素被覆層による溶媒の分解抑制効果が増強されることを発見した。即ち、酸化処理した黒鉛粒子を核として用いて、その表面に化学蒸着により炭素被覆層を形成すると、溶媒の分解を抑制する効果が飛躍的に向上し、従来と比較して被覆炭素量を大幅に減少させることができること、被覆炭素量を少なくできれば、得られる複合材料の剛性が低下して高密度化しやすくなり、これによって負極材の電極密度を最適値にすることができると共に、同じ放電容量の場合は電池の体積を減少させて小型化できること等を知得した。

【0013】本発明は上記知見に基づいて完成するに至ったもので、その目的とするところは、大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、更に電解液の分解を防止したリチウム二次電池負極用炭素-黒鉛複合材料、その製造方法、及び同複合材料を用いたリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決する手段】上記目的を達成する本発明は以下に示す物である。

【0015】〔1〕 酸化処理した黒鉛粒子に、流動床反応炉を用いて炭素を化学蒸着することを特徴とする黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を有してなるリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料の製造方法。

【0016】〔2〕 酸化処理が、黒鉛粒子を600~800℃の温度で行う空気酸化処理である〔1〕に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料の製造方法。

【0017】〔3〕 酸化処理が、黒鉛粒子を酸化することにより黒鉛粒子の質量を0.1~20質量%減少させる〔1〕又は〔2〕に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料の製造方法。

【0018】〔4〕 炭素の化学蒸着を900~1200℃で行なう〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料の製造方法。

【0019】〔5〕 炭素の化学蒸着により、黒鉛粒子に被覆層を2~10質量%形成する〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料の製造方法。

【0020】〔6〕 酸化処理した黒鉛粒子と、前記黒鉛粒子の表面を被覆する結晶性炭素からなる被覆層とからなり、前記被覆層の割合が2~10質量%であるリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料。

【0021】〔7〕 黒鉛粒子の全表面が、黒鉛粒子表面と被覆層の結晶性炭素の002面とを平行にして結晶性炭素で被覆されている〔6〕に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料。

【0022】〔8〕 リチウムイオンをインターカレーションした複合材料の<sup>7</sup>Li-NMRスペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの40~50 ppmの位

置に黒鉛にインターカレーションしたリチウムの吸収スペクトルと、10～20ppmの位置に結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムの吸収スペクトルとからなる複合スペクトルを有する〔6〕又は〔7〕に記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料。

【0023】〔9〕100～400kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧して得られる成形体の密度が1.40～1.70g/cm<sup>3</sup>である〔6〕乃至〔8〕の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料。

【0024】〔10〕黒鉛粒子が天然黒鉛である〔6〕乃至〔9〕の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料。

【0025】〔11〕〔6〕乃至〔10〕の何れかに記載のリチウム二次電池負極用黒鉛-炭素複合材料を用いて形成したリチウム二次電池。

【0026】

【作用】酸化処理と溶媒の分解抑制効果とを結び付ける機構は明らかではない。本発明においては、化学蒸着処理により黒鉛粒子の表面に形成される被覆層が、結晶性炭素であり、また、黒鉛粒子の全表面が結晶性炭素の002面で被覆されている。このような被覆層の特徴によって、電解液溶媒の分解を抑制する優れた効果が得られるものと推測される。酸化処理は、それ自身は、溶媒の分解を抑制する効果を与えるものではない。即ち、単に黒鉛粒子に酸化処理を行うだけでは、黒鉛粒子に溶媒の分解抑制効果を与えるものではなく、酸化処理の効果は発現しない。酸化処理の効果は、予め酸化処理した黒鉛粒子に化学蒸着処理をしてその表面に被覆層を形成する場合に発現し、被覆層の溶媒分解阻止作用を飛躍的に向上させるという潜在的な効果である。

【0027】酸化処理を施すことにより黒鉛粒子に与えられた潜在的な効果が、後述するように、被覆層の結晶性炭素の002面で黒鉛粒子の全表面を被覆することにより発現し、その結果少ない被覆炭素量で溶媒の分解を充分抑制するという効果を発揮する。

【0028】本発明は、被覆炭素量を少なくするために、流動床反応炉を用いて被覆層を形成する。少ない被覆炭素量で十分な電解液溶媒の分解抑制効果を発揮させるためには、黒鉛粒子の表面に形成する被覆層は均一で、かつ黒鉛粒子表面の露出部分がないように黒鉛粒子の全表面が完全に覆われているものでなければならない。この様な被覆層は、流動床反応炉を用いた化学蒸着処理方法によってのみ実現でき、他の方法では困難である。

【0029】従って、本発明は、黒鉛の酸化処理と流動床反応炉を用いる化学蒸着処理とを結合することにより相乗的な作用効果を発揮させることを特徴とするものである。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池負極用

黒鉛-炭素複合材料は、酸化処理した黒鉛粒子と、その表面を覆う炭素被覆層とからなる黒鉛-炭素複合材料である。前記被覆層は、化学蒸着処理により形成する、所定の分子配向を有する結晶性炭素である。

【0031】ここで、リチウム二次電池の「負極材料」としては、主材料である炭素系又は黒鉛系の負極材料以外にも、ペーストや導電材等の副材料もあるが、本発明において、リチウム二次電池の「負極材料」という場合には、特に断りがない限り、主材料である炭素系又は黒鉛系の負極材料を指すものとする。

【0032】黒鉛粒子の製造原料の黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよいが、平均面間隔d<sub>002</sub>は0.336nm以下の、高結晶性のものであることが望ましい。原料の黒鉛は、最大粒子径が100μm以下に粉碎してあるものが望ましい。平均粒子径は5～30μmが好ましく、より好ましくは10～20μmである。黒鉛の粉碎方法としては、公知の衝撃粉碎方法や磨砕方法等の何れの方法でも良い。粉碎後の黒鉛粒子の高密度は、取扱いの容易さを考慮すると、0.7g/cm<sup>3</sup>以上が好ましいが、通常1.3g/cm<sup>3</sup>以上とすることは困難を伴う。

【0033】なお、粉碎後の黒鉛粒子の高密度が0.7g/cm<sup>3</sup>未満の場合は、コンパクター、ローラーミル、ディスクミル、又は振動ミル等でこの黒鉛粒子を高密度が0.7g/cm<sup>3</sup>以上になるように圧密化処理をすることにより、取扱いを容易にすることができる。この、圧密化処理は、次に説明する酸化処理の前に行なっても良いし、酸化処理の後に行なっても良い。

【0034】本発明においては、上記黒鉛粒子を酸化処理する。酸化処理は、湿式でも乾式でも行なうことができる。

【0035】湿式酸化処理方法としては、硝酸と硫酸の混酸を用いて室温～90℃程度の温度で2～4時間処理する方法や、過酸化水素にアルカリ触媒を加えて室温～90℃程度の温度で2～20時間処理する方法等が挙げられる。また、オゾン水、沃素又は次亜塩素酸水溶液等で処理することもできる。湿式酸化処理方法では、酸化した後に酸化剤を充分に除去することが必要である。湿式酸化処理に用いる反応装置としては、攪拌機を備えた反応器が好ましい。

【0036】乾式酸化処理方法として、最も簡単な方法は黒鉛粒子を空气中で加熱する空気酸化処理方法である。黒鉛の酸化開始温度である600～800℃で黒鉛の酸化を行なう。結晶性の高い黒鉛は650℃前後の温度で、結晶性の低い黒鉛は600℃前後で、酸化燃焼が開始する。酸化に充分な酸素が存在する雰囲気下では、反応温度650℃における反応時間は5～15分が好ましい。酸化による黒鉛の質量減少は、0.1～20質量%が好ましい。

【0037】他の乾式酸化処理方法としては、酸化剤と

してオゾン、塩素、沃素、水蒸気、二酸化窒素、又は二酸化炭素を用いる方法もある。

【0038】乾式酸化処理方法に用いるの反応装置としては、ロータリーキルン、攪拌流動床反応装置、振動流動床反応装置等が例示できる。酸化処理後の質量の減少が少ない場合でも質量の減少が多い場合と同じ様に、得られる複合材料が充分電解液の分解抑制効果を発現させることから、酸化処理の効果は、黒鉛にカルボニル基、或はラクトン基を生成させることにより、黒鉛の活性ラジカルを固定する効果ではないかと推測している。

【0039】酸化処理した黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成する方法としては、流動床式の反応炉を用いた化学蒸着処理方法が優れている。この方法により、黒鉛粒子の表面を完全に炭素で被覆することができ、しかも結晶性の炭素が蒸着する（以下、被覆炭素又は蒸着炭素と略す）。また、この方法は簡単であり、効率良く大量の化学蒸着処理を行なうことができる。

【0040】流動床式の反応炉においては、反応炉の下部から供給する流動化ガスによって黒鉛粒子に浮力を与え、粒子が激しく不規則な運動をする黒鉛の流動床を形成する。流動化は、ガスの流れのみによって行うこともできるが、反応炉の内部に攪拌機を設けて流動床内を攪拌する方法や、振動機を用いて反応炉を振動する方法等を併用することにより、一層安定した流動床を得ることができる。流動床における黒鉛粒子の体積は、静置している場合の体積の1.2～1.6倍程度に膨張した状態となる。黒鉛粒子を流動化した場合の高密度は、0.1～0.5 g/cm<sup>3</sup>が望ましい。

【0041】流動床は熱伝達が非常に良いので、流動床を所定の化学蒸着処理温度に昇温するには、反応炉の外部から電気ヒーター等で加熱すれば充分である。しかし、必要により流動化ガスを予熱しても良い。また、化学蒸着処理は回分式でも連続式でも行うことができる。化学蒸着処理温度は、処理をする際に用いる炭素源としての有機物の種類により異なるが、通常850～1200℃が好ましく、より好ましい温度は900～1200℃、更により好ましい温度は950～1150℃である。化学蒸着処理温度が850℃未満の場合は、熱分解炭素の析出速度が小さく、化学蒸着処理に長時間を要するので好ましくない。化学蒸着処理温度が高くなるに従って、有機物の炭素への変換率は高くなる。しかし、化学蒸着処理温度が1200℃を越え、蒸着炭素が繊維状、或は不定形のスス状に成長し、膜状に成長し難くなる。このため、均一な膜状の被膜の形成を目的とする本発明においては、化学蒸着処理を1200℃を越える温度で行なうことは好ましくない。

【0042】化学蒸着処理の炭素源として好ましい有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼ

ン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ビリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素、又はその誘導体、或はこれらの混合物が挙げられる。中でも、芳香族環が1個のベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の誘導体が化学蒸着処理時にタールを生成し難いので好ましい。また、石炭系のタールの蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、石油系の分解油、ナフサ分解タール油、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、及び前記脂肪族炭化水素の誘導体であるアルコールも単独で、或は混合物として用いることができる。更に、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等の二重結合を有する有機物も用いることができる。

【0043】化学蒸着処理において、炭素源としての有機物は、不活性ガスで希釈した混合ガスの形態で流動床反応炉に供給する。

【0044】不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。入手や取扱いのしやすさから窒素が特に好ましい。不活性ガスは、反応系内から酸素や未反応の残存有機物を排出させると共に、黒鉛粒子の流動床を形成する流動化ガスとしても重要な役割を果たす。

【0045】混合ガス中の有機物濃度は、生成する被覆層の結晶性及び分子配向に大きな影響を与える。混合ガス中の好ましい有機物の濃度は、2～50モル%、更に好ましくは5～33モル%である。上記濃度範囲に調節することにより、簡単に所定の結晶性及び分子配向性を有する蒸着炭素の被覆層を形成することができる。混合ガス中の有機物の濃度が2モル%未満の場合は、被覆層の結晶性は高くなるが、炭素蒸着速度が小さく、蒸着処理に長時間を要するので好ましくない。一方、有機物の濃度が50モル%を越える場合は、炭素蒸着速度は大きい。しかし、得られる被覆層の結晶性が低下し、更に蒸着炭素の形態が膜状にならず、繊維状、或はスス状に成長する。このため、黒鉛粒子の表面に均一な被覆層を形成することを目的とする本発明の黒鉛-炭素複合材料の製造には好ましくない。

【0046】化学蒸着処理により黒鉛粒子表面に被覆する結晶性炭素からなる被覆層の量は、得られる黒鉛-炭素複合材料に対して2～10質量%とすることが好ましく、更に好ましくは3～7質量%である。被覆層の量を2質量%以上とすることにより、溶媒の分解抑制作用が発現する。被覆炭素量が10質量%を越えると、次第に個々の粒子の剛性が高くなって高密度化が困難になり、負極を調製する際にロールプレスを行なっても電極密度を高くしにくくなり、その結果エネルギー密度の高い電池を製造し難くなる。

【0047】次に、上記複合材料を透過型電子顕微鏡等を用いて観察して得られた結果について図面を参照して説明する。

【0048】図1は、本発明の複合材料の一例を示すものである。この模式的断面図に示す負極材料6は、略平板状の黒鉛粒子2と、その表面を均一に被覆する被覆層4とからなる。図2は、図1中の境界線Aで示される部分の拡大図である。黒鉛粒子2及び被覆層4の分子配向を図2を参照して詳細に検討すると以下の知見を得る。図2に示されるように、略平板状の黒鉛粒子2は、側面8(110面)を側面被覆層14で被覆され、また、上面10(002面)を上面被覆層16で被覆されている。

【0049】図2において、上方から下方に向かって透過型電子顕微鏡の電子線Xを照射して上面被覆層16を観察すると、炭素002面の明瞭な格子像を観察することはできない。しかし、電子線回折法によると、炭素002面が観察される。一方、上方から下方に向かって透過型電子顕微鏡の電子線Yを照射して側面被覆層14を観察すると、炭素110面の明瞭な格子像を観察することができる。従って、側面被覆層14は結晶構造をなしており、しかも側面被覆層14の炭素002面は黒鉛粒子表面(側面8)に平行であることが理論的に結論される。

【0050】この観察結果は、黒鉛粒子表面(上面10)の炭素002面は被覆層の炭素002面で被覆されていること、更に黒鉛粒子表面(側面8)の炭素110面も同様に被覆層の炭素002面で被覆されていることを意味する。よって、本発明の複合材料は、被覆層の炭素002面を黒鉛粒子の表面と平行にして、被覆層の炭素002面で黒鉛粒子の全表面を被覆した構造のものであることが分かる。

【0051】更に、リチウムイオンをインターカレーションした上記の複合材料を試料に用いて、 $^7\text{Li}$ -NMRを測定したデータを黒鉛-炭素複合材料の構造評価に用いることができる。具体的には、この黒鉛-炭素複合材料と金属リチウムで電池を構成し、複合材料にリチウムイオンをインターカレーションした状態で $^7\text{Li}$ -NMRを測定する。塩化リチウム基準(0ppm)で、ケミカルシフトが40~50ppmの位置の吸収スペクトルと、10~20ppmの位置の吸収スペクトルとからなる複合スペクトルを有するものは、リチウム二次電池負極材料として好ましいものである。ここで、40~50ppmの位置の吸収スペクトルは、高結晶性黒鉛粒子にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルである。また、10~20ppmの位置の吸収スペクトルは、結晶性炭素からなる被覆層にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルである。これら2つの吸収スペクトルの存在、及びその存在の位置、並びに90~120ppmの位置に吸収スペクトルが存在しないことは、本発明の複合材料を特徴づけるもので、特に被覆層が結晶性炭素であることを示すものとして重要である。

【0052】一方、黒鉛粒子に非晶質炭素を被覆した複合材料にリチウムイオンをインターカレーションした場合、その $^7\text{Li}$ -NMR吸収スペクトルには、10~20ppmの吸収スペクトルは認められず、90~120ppmの位置に吸収スペクトルが観察される。

【0053】更に、黒鉛粒子に低結晶性炭素を被覆した複合材料にリチウムイオンをインターカレーションした場合、その $^7\text{Li}$ -NMR吸収スペクトルには、10~20ppmの位置と、90~120ppmの位置にそれぞれ吸収スペクトルが観察されることがある。

【0054】黒鉛粒子表面上に析出する炭素層の平均面間隔 $d_{002}$ は、0.34nm未満が好ましく、0.337nm未満が更に望ましく、より好ましい被覆炭素層の平均面間隔 $d_{002}$ は、0.3352~0.3369nm、更により好ましい平均面間隔 $d_{002}$ は、0.3352~0.3359nmである。しかし、炭素層の平均面間隔は必ずしも上記範囲に有ることを必要とするものではない。

【0055】本発明の黒鉛-炭素複合材料を負極材料として、リチウムイオン二次電池用負極を調製する方法は、特に限定されないが、以下にその好ましい一例を示す。

【0056】本複合材料に、バインダー(例えば、PVDF:ポリビニリデンフルオライド)を溶解した溶剤(例えば、1-メチル-2-ピロリドン)を加え、十分に混練する。この操作により、40%以上の複合材料を含む高濃度の複合材料スラリーを調製することができる。この複合材料スラリーを、金属箔(例えば銅箔)からなる集電体にドクターブレード等を用いて20~100 $\mu\text{m}$ の厚みにコーティングする。これを乾燥させることにより、複合材料粒子が金属箔集電体に密着する。更に、ロールプレス等により加圧して密着性を高めると共に、電極密度を高める。バインダーには公知の材料、例えば、各種のピッチ、ラバー、合成樹脂等を用いることができる。これらの中でもPVDFやカルボキシメチルセルロース(CMC)やSBRラテックスゴムが最適である。

【0057】複合材料とバインダーの混合比(質量比)は100:2~100:20とすることが望ましい。

【0058】電極密度は、1.4~1.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ に調整される。この密度は、電極中に22~36vol%の空隙率に相当する空間を作ることになり、この空隙率が、電解液の保持に最適な空間容量となる。黒鉛-炭素複合材料においては、複合材料中の被覆層の割合が10質量%以下の場合に、この電極密度を達成することが可能である。

【0059】酸化処理を施していない黒鉛粒子を化学蒸着処理して被覆層を形成する場合、被覆層を10質量%以下にすると、被覆層形成の主目的である電解液の分解抑制効果が不十分となったり、クーロン効率が低下する

等、電気的な特性を十分に満足することができない。しかし、酸化処理した黒鉛粒子に被覆層を形成する本発明の方法によれば、酸化処理の効果により電解液の分解抑制効果が著しく向上し、被覆層を10質量%以下とすることが可能となる。この結果、電極密度を1.4~1.7 g/cm<sup>3</sup>に調整することが可能となるものである。

【0060】二次電池の実用生産ラインにおいては、電極密度の調整にロールプレスを多用しており、複合材料はロールの線圧によって加圧されるが、複合材料の評価は、通常の平板加圧で行なうことができる。即ち、ロールプレスによる加圧は、100~400 kg/cm<sup>2</sup>の面圧による加圧に相当すると見なすことができる。従って、100~400 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧したときに電極密度が、1.4~1.7 g/cm<sup>3</sup>となることから、黒鉛-炭素複合材料の最も好ましい条件である。

【0061】正極材料は特に限定されないが、当業者に公知のLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>又はLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のリチウム含有化合物、或はこれらの混合物が好適である。粉末状の正極材料は、必要があれば導電剤を加え、バインダーを溶解した溶剤などと十分に混練後、集電体と共に成形して調製できる。また、セパレーターについても特に限定はなく、ポリプロピレンやポリエチレン等の公知の材料を用いることができる。

【0062】電解液の主溶媒である非水溶媒としては、リチウム塩を溶解する非プロトン性低誘電率の公知の溶媒が挙げられる。

【0063】例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（以下DMCと略す）、メチルエチルカーボネート（以下MECと略す）、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単独で、又は2種以上の溶媒を混合して用いることができる。

【0064】電解質として用いられるリチウム塩としては、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li等を例示でき、これらの塩を単独、又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0065】なお、上記電解液の主溶媒である非水溶媒と電解質とをゲル化したゲル電解質、又はポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル等の高分子電解質等を用いてリチウムポリマー二次電池とすることもできる。

【0066】更には、固体電解質を用いて全固体リチウ

ム二次電池を製造することもできる。これら二次電池の構成自体は公知のものである。

【0067】

【実施例】各物性値は以下の方法で測定した。

【0068】嵩密度：100mlのガラス製メスシリンダーに試料を入れてタッピングし、試料の容積が変化しなくなったところで試料容積を測定し、試料質量を試料容積で除した値を嵩密度とした。

【0069】電極密度：呉羽化学製PVDF1100をバインダーとし、溶剤をNMP（1-メチル-2-ピロリドン）とし、6.6質量%のバインダー溶液に黒鉛-炭素複合材料を加えて混練し、濃度40質量%のスラリーを調製した。乾燥後のバインダー量は9.0質量%である。得られたスラリーを、ドクターブレードを用いて銅箔上に約200μmの厚みに塗布し、乾燥した後、一軸プレスを用いて所定の圧力で加圧することにより高密度化した。これを2.5cm<sup>2</sup>になるように切り出し、試料厚み（銅箔を除く）をマイクロメータで測定した。試料質量を面積と厚みで除して電極密度とした。

【0070】結晶格子定数Co(002)：理学製X線回折装置LINT111を用い、Cu-Kα線をNiで単色化し、高純度シリコンを標準物質として学振法で測定した。

【0071】透過型電子顕微鏡及び電子線回折：日本電子製透過型電子顕微鏡2000FXを用い、明視野像撮影及び電子線回折測定を行った。

【0072】<sup>7</sup>Li固体NMR：ブルカー社製固体核磁気共鳴装置DSX300wbに多核種広幅プローブヘッドを装着し、塩化リチウム水溶液を標準として測定した。

【0073】表面積：日本ベル社製高精度自動ガス吸着装置BELSORB28を用い、液体窒素温度で窒素吸着量を多点法で測定し、BET法により表面積を算出した。

【0074】蒸着炭素量：島津製作所製熱重量分析装置TGA-50を用い、空気気流下で質量減少量を測定し、黒鉛成分と明確に異なる質量減少分を炭素量とした。

【0075】実施例1

ブラジル産天然黒鉛を振動ロッドミルで圧密化した後、53μmで篩い分けを行い、その篩い下である嵩密度0.800g/cm<sup>3</sup>の黒鉛粒子に、空気酸化処理を施した。

【0076】空気酸化処理はロータリーキルンを用い、黒鉛1kg当り25 l/minの空気を送りながら、温度650℃で、滞留時間5分とした。酸化による燃焼損失は、2.1質量%であった。

【0077】酸化処理した黒鉛60kgを流動床反応炉に仕込み、窒素を50 l/minで流しながら、反応炉内温度を1000℃まで昇温した後、炭素源としてト



ルエンを40モル%含有する窒素ガスを80 l/minで供給して流動状態を保ちながら25分間化学蒸着処理を行った。

【0078】得られた黒鉛-炭素複合材料の53 μm篩下試料を用いて、表1の条件で電池を構成し、負極材料としての評価試験を行った。その結果を表2に示す。

【0079】また、得られた複合材料を透過型電子顕微鏡及び電子線回折により観察した結果は、先に述べた通りであった。

#### 【0080】実施例2

空気流量を黒鉛1kg当り50 l/min、滞留時間12分間で酸化処理を行い、酸化による燃焼損失が10.8質量%であった以外は、実施例1と同様に操作した。

【0081】実施例1と同様にして、表1の条件で電池を構成し、負極材料としての評価試験を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0082】実施例3

化学蒸着時間を15分間とする以外は実施例と同様に操作し、実施例1と同様にして表1の条件で電池を構成し、負極材料としての評価試験を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0083】比較例1

実施例1で用いた圧密化処理及び空気酸化処理を施した黒鉛粒子の53 μm篩下試料について、化学蒸着処理を行わずに、表1の条件で負極材料としての評価試験を行った。その結果を表3に示す。

【0084】この結果から、酸化処理のみでは、溶媒の分解を抑制することができないことが分かる。

#### 【0085】比較例2

実施例1で用いた圧密化処理を行った黒鉛粒子に、空気酸化処理を施すことなく、実施例1と同一条件で化学蒸着処理を行った。

【0086】得られた黒鉛-炭素複合材料の53 μm篩下試料について、表1の条件で負極材料としての評価試験を行った。その結果を表3に示す。

10 【0087】この結果から、酸化処理を行っていない複合材料は、被覆層が少ない場合は十分な電極密度が得られるが、被覆層が少ないため電解液の分解抑制効果が低下していることが分かる。

#### 【0088】比較例3

実施例1で用いた圧密化処理を行った黒鉛粒子に、空気酸化処理を施すことなく、実施例1と同一条件で化学蒸着処理を行った。ただし、化学蒸着処理時間は120分とした。

20 【0089】得られた黒鉛-炭素複合材料の53 μm篩下試料について、表1の条件で負極材料としての評価試験を行った。その結果を表3に示す。

【0090】この結果、酸化処理を行っていないものは、被覆炭素量が多い場合には、電解液の分解抑制効果が充分発現するものの、電極密度が低くなることが分かる。

#### 【0091】

【表1】

表1

|                     |  |
|---------------------|--|
| 電池構成                | 2極 (対照極 金属リチウム)                                    |
| 負極材料                | 10mg   |
| 電極面積                | 2.5cm <sup>2</sup>                                 |
| バインダー               | PVDF 9質量%  |
| 負極材料スラリー調製溶媒        | 1-メチル-2-ピロリドン                                      |
| 乾燥条件                | 130℃-5hr 真空中                                       |
| 電解質、濃度              | LiPF <sub>6</sub> 、1M/l                            |
| 電解質溶媒/組成            | PC/EC/MEC=25/25/50(vol%) *<br>50/17/33<br>70/10/20 |
| 定電流充電<br>電流<br>電流密度 | 1mA<br>0.4mA/cm <sup>2</sup>                       |
| 定電圧充電<br>電圧<br>時間   | 1mV<br>1hr   |
| 放電容量計測範囲            | 1mV~1.5V   |

\* MEC: メチルエチルカーボネート

DMC: ジメチルカーボネート

【0092】

【表2】

表 2

|                               | 実施例1    | 実施例2    | 実施例3    |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| 化学蒸着時間(min)                   | 25      | 25      | 15      |
| 被覆層(質量%)                      | 7.3     | 7.0     | 4.3     |
| 平均粒子径( $\mu\text{m}$ )        | 25.3    | 25.2    | 25.0    |
| 表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )  | 2.4     | 2.6     | 2.8     |
| 嵩密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0.92    | 0.89    | 0.90    |
| 平均面間隔(nm)                     | 0.33548 | 0.33550 | 0.33549 |
| Li-7 NMRケミカルシフト(ppm)          |         |         |         |
| 黒鉛                            | 42      | 42      | 42      |
| 被覆層                           | 14      | 13      | 13      |
| PC/MC/MEC=25/25/50*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 367     | 369     | 367     |
| クーロン効率(%)                     | 92.2    | 93.3    | 90.8    |
| PC/MC/MEC=50/17/33*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 356     | 360     | 355     |
| クーロン効率(%)                     | 92.1    | 92.9    | 89.9    |
| PC/MC/MEC=70/10/20*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 366     | 360     | 355     |
| クーロン効率(%)                     | 91.7    | 90.9    | 88.9    |
| 電極密度(g/cc)                    |         |         |         |
| プレス圧 100g/cm <sup>2</sup>     | 1.30    | 1.31    | 1.30    |
| 200                           | 1.42    | 1.45    | 1.48    |
| 300                           | 1.58    | 1.58    | 1.70    |
| 400                           | 1.65    | 1.67    | 1.71    |

\* 容積%

【0093】

【表3】

表 3

|                               | 比較例1    | 比較例2    | 比較例3    |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| 化学蒸着時間(min)                   | —       | 25      | 120     |
| 被覆層(質量%)                      | —       | 7.2     | 17.1    |
| 平均粒子径( $\mu\text{m}$ )        | 24.0    | 25.4    | 30.2    |
| 表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )  | 3.6     | 2.3     | 2.06    |
| 嵩密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0.89    | 0.95    | 0.99    |
| 平均面間隔(nm)                     | 0.33548 | 0.33548 | 0.33551 |
| Li-7 NMRシフト(ppm)              |         |         |         |
| 黒鉛                            | 42      | 42      | 43      |
| 被覆層                           | 不検出     | 12      | 14      |
| PC/MC/MEC=25/25/50*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 溶媒分     | 358     | 355     |
| クーロン効率(%)                     | 解       | 91.8    | 92.9    |
| PC/MC/MEC=50/17/33*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 溶媒分     | 345     | 354     |
| クーロン効率(%)                     | 解       | 87.9    | 92.4    |
| PC/MC/MEC=70/10/20*           |         |         |         |
| 放電容量(mAh/g)                   | 溶媒分     | 溶媒分     | 355     |
| クーロン効率(%)                     | 解       | 解       | 92.8    |
| 電極密度(g/cc)                    |         |         |         |
| プレス圧 100g/cm <sup>2</sup>     | 1.28    | 1.32    | 1.17    |
| 200                           | 1.54    | 1.42    | 1.24    |
| 300                           | 1.74    | 1.56    | 1.32    |
| 400                           | 1.80    | 1.66    | 1.38    |

\* 容積%

## 【0094】

【発明の効果】本発明の黒鉛-炭素複合材料は黒鉛粒子を予め酸化処理しているので、被覆層の炭素量を電解液の分解を起こすことなく減少できる。その結果、電極密度を高くでき、このためこの複合材を負極材として用いてリチウム二次電池を製造する場合、大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、小型化でき、しかも電解液の分解を抑制した電池を得ることが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明黒鉛-炭素複合材料の一例を示す模式的断面図である。

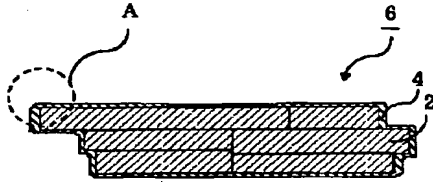
【図2】図1の境界線A内を示す模式的拡大図である。

【図3】リチウムイオンをインターカレーションした実施例1の本発明複合材料の<sup>7</sup>Li-NMR吸収スペクトルである。

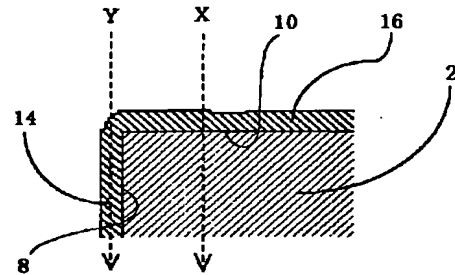
## 【符号の説明】

- 2 黒鉛粒子
- 4 被覆層
- 6 黒鉛-炭素複合材料
- 8 側面
- 10 上面
- 14 側面被覆層
- 16 上面被覆層
- X、Y 電子線

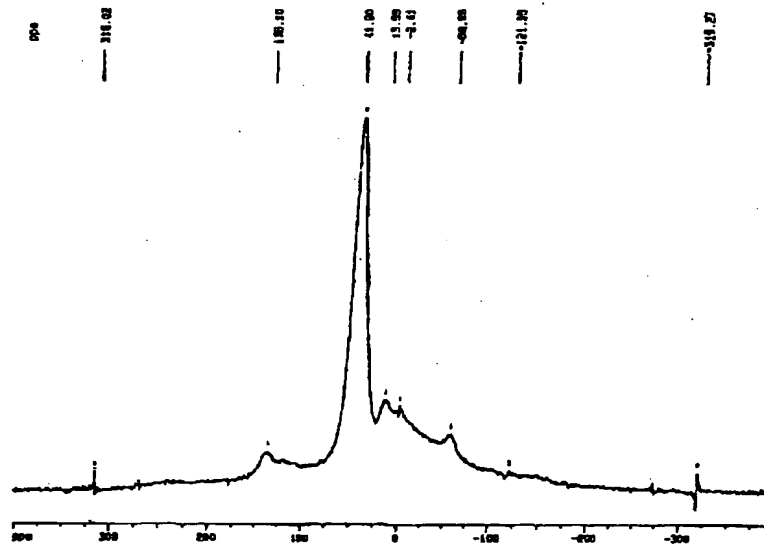
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 梅野 達夫  
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地  
三井鉱山株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 安元 義徳  
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地  
三井鉱山株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 原 陽一郎  
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地  
三井鉱山株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL07  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
CJ03 CJ14 CJ22 DJ17 HJ01  
HJ08 HJ14 HJ15  
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA08  
CA09 CB08 DA03 FA18 FA19  
GA03 GA15 HA01 HA08 HA14  
HA15